

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025696

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

---

(51)Int.Cl.

D21H 17/67  
C01G 23/04  
D21H 21/22  
D21H 21/36

---

(21)Application number : 08-179468

(71)Applicant : MORUZA KK  
GIFU PREF GOV

(22)Date of filing : 09.07.1996

(72)Inventor : MATSUBARA KOICHI  
TAKADA MAKOTO  
KAMIYAMA SHINICHI  
OKAZAKI MASAKI  
MIURA JUNJI  
TOKUYAMA YOKO  
GOTO TAKAYUKI

---

### (54) PHOTOCATALYST-CONTAINING SHEET AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sheet with photocatalytic activity-bearing inorganic fine particles set adequately on, exhibiting excellent photocatalytic activity based on the inorganic fine particles, good in formation, and having a specified level of mechanical strength.

SOLUTION: This photocatalyst-contg. sheet is obtained by conducting a papermaking process for a paper stock containing photocatalytically active inorganic fine particles each 1-30nm in average size and 100-2,0002/g in specific surface area. Specifically, wood pulp, non-wood pulp, organic fibers or inorganic fibers is incorporated with fibers polyvinyl alcohol-based binder or a binder consisting of thermofusible fiber followed by dispersion in water into a slurry, which, in turn, is incorporated with a cationic or anionic polymer as a setting flocculant and the inorganic fine, and also a second flocculant with polarity opposite to that of the former flocculant. The resultant paper stock is subjected to papermaking process to obtain the objective sheet.

---

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the sheet containing the photocatalyst which can demonstrate functions, such as deodorization, adsorption, antifouling, antibacterial, and sterilization, and its manufacture approach, maintaining photocatalyst activity.

[0002]

[Description of the Prior Art] The titanium oxide which is an inorganic particle-like object in order to improve handling nature by giving a printability, set-off prevention (opacity) of ink, and the waist of paper by improvement in opaque grant of paper, smooth nature, or gloss in the paper industry conventionally, a calcium carbonate, clay, etc. are mixed by pulp, and it is \*\*\*\*\* rare \*\*\*\*\* in paper. Especially, floc is made from these particles using an aluminum sulfate, or anionic and a cationic high polymer coagulant, and the method of making a particle adhere to fibrous objects, such as pulp, using the binders and the water-soluble macromolecule sizing agents of an emulsion system, such as a latex, further is also learned.

[0003] Moreover, the close combination particle of a zinc oxide, a titanium dioxide, and water is supported on paper and a sheet, or the deodorant scoured to plastics is shown in JP,63-54935,A. Furthermore, the deodorization sheet which sinks in and heat-treats an anatase mold titanium dioxide in each official report of JP,2-280818,A, JP,3-94814,A, and JP,3-157125,A, and supports it in it at a ceramic paper is proposed. moreover, those use sides -- JP,6-198196,A and JP,7-462,A -- said -24451 -- said -- 102678 -- said -- 108175 -- said -- it is indicated by each official report of No. 111104.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, about the titanium oxide particles for pigments etc., in order to promote decomposition of a polymer and to check stability, such as weatherability, according to the photocatalyst effectiveness, the front face of a titanium oxide particle was covered with aluminum, zinc, niobium, magnesium, strontium, those compounds, etc., and the photocatalyst activity is controlled. the front face which has photocatalyst activity also with bad stability, such as these weatherability, here -- without it uses an unsettled non-subtlety particle and the chemical which checks these photocatalysts activity -- paper -- \*\*\*\*\* -- it is possible to use with a sheet-like gestalt by things.

[0005] However, it is necessary to fulfill the following conditions as a sheet containing the non-subtlety particle which has such photocatalyst activity.

- (1) Fix fiber and the non-subtlety particle which has photocatalyst activity as an amount with few omission at the time of mixing 85% of the weight or more in a production side.
- (2) In wet paper making, there is no generating of the trouble at the time of production, and produce to stability, and the sheet obtained has good formation and have fixed reinforcement.
- (3) Don't spoil the photocatalyst activity based on a non-subtlety particle in a functional side.
- (4) There is little degradation of the sheet obtained with time.
- (5) A bad influence should not do to back processes containing the non-subtlety particle which has

photocatalyst activity, such as cutting of a sheet, and printing.

[0006] These are explained further.

(1) In order to raise coherent [ of the non-subtlety particle which has photocatalyst activity ], flocculants, such as an aluminum sulfate and a polymer coagulant, must be added as a condensation nucleus.

However, fixing to fiber does not necessarily improve in that case, and the formation of the paper at the time of paper making is spoiled, and the problem of being unable to perform operation which at least the water of the head box of a paper machine caused fluctuation, and was stabilized is produced.

(2) (2) mentioned above It is (1) in order to attain the purpose. The floc of the shown particle is made and the approach of fixing it to a fiber front face is also considered. In that case, the floc of a polymer coagulant and a particle is accumulated in the wire front face of a paper machine, the floc of fiber and a particle dissociates, and filterability is accumulated [ it gets worse or ] also in a felt side, it is stabilized and a uniform sheet cannot be produced. [ that the problem of transportation in piping occurs ]

[0007] Naturally, since it changes or filterability gets worse, the problem of being unable to perform operation of long duration generates the water level in the flow box of the short network of a paper machine.

(3) In order to demonstrate effectively functions, such as deodorization, adsorption, antifouling, antibacterial, and sterilization, it is required not to spoil photocatalyst activity.

(4) In order to maintain functions, such as deodorization, adsorption, antifouling, antibacterial, and sterilization, for the sheet obtained over a long period of time, it is required for there to be little degradation of a sheet with time.

(5) The sheet containing a non-subtlety particle has very many particle numbers, since fiber front faces, such as pulp, are covered by the particle, association of the fiber comrade of paper original and a tangle decrease, and the tensile strength of a sheet falls. Furthermore, since it is easy to separate the fiber which forms the sheet, internal reinforcement becomes low, the handling as a sheet becomes impossible, you make it addition fine particles, such as cutting and printing, not disperse as paper powder etc., and they must not have a bad influence on a back process.

[0008] This invention is made paying attention to the problem of the above conventional techniques.

The place made into the purpose can fully fix the non-subtlety particle which has photocatalyst activity, and is to offer the sheet containing the photocatalyst which can demonstrate the outstanding photocatalyst activity based on a non-subtlety particle, and its manufacture approach. While formation is good and has fixed reinforcement, the place made into other purposes has little degradation with time, and it is to offer the sheet containing the photocatalyst which can prevent having a bad influence on back processes, such as cutting and printing, and its manufacture approach. The place made into the other purposes can prevent generating of the trouble at the time of production, and is to offer the manufacture approach of the sheet containing a photocatalyst producible to stability.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, invention of the sheet containing a photocatalyst according to claim 1 comes to carry out paper making of the raw material of the paper in which mean particle diameter is 1-30nm, and the specific surface area contains the non-subtlety particle which has the photocatalyst activity of 100-2000m<sup>2</sup> / g.

[0010] Invention of the manufacture approach of the sheet containing a photocatalyst according to claim 2 To wood pulp, non-wood pulp, organic fiber, or an inorganic fiber To the slurry which added the fibrous polyvinyl alcohol system binder or the binder of thermofusion fiber, and was distributed in water After adding a cation system polymer or an anion system polymer as a fixing flocculant, the non-subtlety particle which has photocatalyst activity is added, and paper making of the anion system polymer or cation system polymer which has a still reverser polarity as said fixing flocculant is added and carried out.

[0011] While said fiber of invention of the manufacture approach of the sheet containing a photocatalyst according to claim 3 is organic fiber or an inorganic fiber in invention according to claim 2, a binder is a binder of thermofusion fiber and the addition of a cation system polymer and an anion system polymer is 0.1 - 40 % of the weight to the non-subtlety particle which has photocatalyst activity as a fixing

flocculant.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained in detail. Mean particle diameter is 1-30nm, carries out paper making of the raw material of the paper in which the specific surface area contains the non-subtlety particle which has the photocatalyst activity of 100-2000m<sup>2</sup> / g, and the sheet containing a photocatalyst is formed.

[0013] the front face which has photocatalyst activity with stability bad [ the sheet containing this photocatalyst ], such as weatherability, -- without it uses an unsettled non-subtlety particle and the chemical which checks these photocatalysts activity -- paper -- \*\*\*\*\* -- it enables it to use with a sheet-like gestalt by things

[0014] As a non-subtlety particle which has photocatalyst activity, semi-conducting material, such as tungstic oxide, such as titanium oxide (a rutile mold, anatase mold) and a tungstic trioxide, a bismuth trioxide, strontium titanate, tin oxide, a zinc oxide, and three iron oxides, is mentioned, for example. What was chosen from titanium oxide, tungstic oxide, a bismuth trioxide, strontium titanate, and three iron oxides is [ among these ] good.

[0015] The thing of a moisture powder condition which makes the shape of powder or a sol of the shape of a globular shape and a scale and a fibrous gestalt is sufficient as a non-subtlety particle. Titanium oxide is obtained, for example by hydrolysis of the sulfuric-acid titanyl by the so-called sulfuric-acid method, or oxidation of the titanium tetrachloride by the hydrochloric-acid method.

[0016] As for the non-subtlety particle which has photocatalyst activity, it is desirable that it is the particle-like non-subtlety particle of the damp or wet condition containing moisture. When a non-subtlety particle is added to a pulp slurry at the time of paper making, it is for making homogeneity distribute a detailed inorganic particle, without condensing secondarily. And it is for using the front face of a detailed inorganic particle effectively, and the aggregate of a detailed inorganic particle mixing into paper, and making it not become a paper fault. Furthermore, it is for having to consider workability as the dust when adding the non-subtlety particle which has photocatalyst activity not dispersing as much as possible.

[0017] Next, the mean particle diameter of the non-subtlety particle which has this photocatalyst activity is 1-30nm. This mean particle diameter takes a photograph by scanning electron microscope observation, asks for that particle diameter, and is computed from that particle diameter.

[0018] Secondary condensation of a non-subtlety particle takes place [ mean particle diameter ] by less than 1nm, dispersibility falls, or the productivity of a non-subtlety particle is inferior, and it is not economically desirable. On the contrary, it becomes [ the surface area of a non-subtlety particle becomes small, and / a photocatalysis ] small and is not desirable if the mean particle diameter of a non-subtlety particle exceeds 30nm. And since the joint contact between non-subtlety particles decreases and Van der Waals force also becomes small, the specific surface area of the condensed particle falls and is not desirable. In addition, the lump of the big and rough particle of a non-subtlety particle is generated, and a problem arises in dispersibility. As for the mean particle diameter of a non-subtlety particle, it is desirable that it is the range of 4-20nm in order to raise the quantum efficiency mentioned later.

[0019] The mean particle diameter of this non-subtlety particle has the mean particle diameter of the titanium oxide (a rutile mold and anatase mold) used for the conventional object for paper manufacture, the object for coating pigments, and lusterless [ of a synthetic fiber ] as small as about 1/10 to 1/1000 to being 0.1-10 micrometers.

[0020] Moreover, the specific surface area of a non-subtlety particle is the range of 100-2000m<sup>2</sup>/g in order to fully demonstrate the resolvability ability of a non-subtlety particle which has photocatalyst activity, when it forms in the condition of a sheet. From a scanning electron microscope photograph, this specific surface area \*\* surface area calculated as a ball by that weight, and is called for.

[0021] The specific surface area of a non-subtlety particle is the surface area of the appearance per unit weight of a non-subtlety particle. Apparent surface area is the surface area of the particle computed from the diameter of a non-subtlety particle, and increases in inverse proportion to the diameter of a particle. When the surface area of the appearance of a non-subtlety particle increases, since the reacting weight of

a non-subtlety particle increases and catabolic rate also increases, it is desirable. The catabolic rate by the non-subtlety particle which has photocatalyst activity is the reacting weight per fixed time amount, and it is called the quantum efficiency.

[0022] Since the resolvability ability based on photocatalyst activity in the specific surface area of a non-subtlety particle is inferior, it is unsuitable at under  $100\text{m}^2/\text{g}$ . If specific surface area exceeds  $2000\text{m}^2/\text{g}$ , the non-subtlety particle which has photocatalyst activity has small specific gravity, and in order that the volume may account for many rates in a sheet, it falls and is unsuitable [ a particle / the reinforcement of a sheet ]. the specific surface area of the titanium oxide with which this specific surface area is used for the conventional object for paper manufacture, the object for coating pigments, and lusterless [ of a synthetic fiber ] -- comparing -- at least -- 10-106 Twice is resembled markedly and it is large.

[0023] Next, manufacture of the sheet containing a photocatalyst is explained. That is, first, to wood pulp, non-wood pulp, organic fiber, or an inorganic fiber, a fibrous polyvinyl alcohol system binder or the binder of thermofusion fiber is added, disaggregation distribution is carried out enough at water, and a slurry is prepared. After adding a cation system polymer or an anion system polymer to this slurry as a fixing flocculant, the non-subtlety particle which has photocatalyst activity is gradually added to it, and it is made to condense a non-subtlety particle. The anion system polymer or cation system polymer which has a polarity reverse as a fixing flocculant there is added, and a non-subtlety particle is fixed to a fiber front face.

[0024] This fiber slurry raw material is used and paper making is carried out with the round mesh and Yankee type wet paper-milling machine of a short network type. The sheet which contains the non-subtlety particle which has photocatalyst activity by such actuation is manufactured.

[0025] In this case, when there are few amounts of a non-subtlety particle, the resolvability ability of a sheet is inferior, but since the amount of the non-subtlety particle which has photocatalyst activity increases so that there is little content for pulp, such as fiber, when it is made [ many ], although resolvability ability surpasses, reinforcement, flexible nature, etc. as a sheet are spoiled. For this reason, the amount of the non-subtlety particle which has photocatalyst activity has 0.1 desirable % of the weight or more, and its 5 - 30 % of the weight is still more desirable.

[0026] Next, as pulp, wood pulp or non-wood pulp is used. As wood pulp, the chemical pulp (sulfite pulp, exposing and kraft pulp of non-\*\*\*\*) obtained from a usual needle-leaf tree and a usual broad-leaved tree, the semichemical pulp called semichemical pulp, chemiground pulp, mechanical pulp (ground pulp, refiner-grand pulp, thermomechanical pulp), etc. are used. As non-wood pulp, straw, hemp, a bamboo, cotton, a cotton linter, etc. pulped and expose, and a non-\*\*\*\*\* thing is used.

[0027] With it, reinforcement also becomes high. [ like /, so that there is much content of the pulp / paper ] However, since the amount of the non-subtlety particle which has photocatalyst activity decreases relatively, adsorption resolvability ability is inferior. On the other hand, although adsorption resolvability ability is excellent since the amount of the non-subtlety particle which has photocatalyst activity increases relatively so that there is little content of pulp, the reinforcement as a sheet, flexible nature, etc. are spoiled. Therefore, the content of pulp has 50 - 90 still more desirable preferably [ 97 to 0% of the weight ] % of the weight.

[0028] It replaces with said pulp or organic fiber or an inorganic fiber is used with it. An organic regenerated fiber is contained in organic fiber. As organic fiber, polyethylene, a polypropylene fiber, etc. of the polyethylene terephthalate of the nylon 6 of a polyamide system, Nylon 66, a \*\* aramid fiber, a polyvinylalcohol fiber, and a polyester system, polybutylene terephthalate fiber, polyarylate fiber, a polyvinylidene chloride system, a polyvinyl chloride system, a polyacrylonitrile system, and a polyolefine system are mentioned.

[0029] The rayon of a cellulose system, acetate, etc. are mentioned as an organic regenerated fiber. The size of those fiber is 0.3-10 deniers, and, as for die length, the thing of the shape of 1-15mm fiber or fibril is used. Moreover, as an inorganic fiber, a glass fiber, a carbon fiber, an activated carbon fiber, asbestos, etc. are used. These organic fiber or inorganic fibers are usually synthetic fibers.

[0030] The size of these fiber is 1-15 micrometers, and the die length has a 1-15mm desirable thing. The

addition of organic fiber or an inorganic fiber has 0 - 97 desirable % of the weight, and its 20 - 85 % of the weight is still more desirable.

[0031] Next, as a binder, a fibrous polyvinyl alcohol system binder or the binder of thermofusion fiber is used. A fibrous polyvinyl alcohol system binder may be the staple fiber which is 0.5-5mm, and the size of fiber of the cross-section configuration of fiber may be [ 0.3-3 deniers and fiber length ] a round shape, horseshoe shape, and the variant cross section of flat \*\*. Moreover, after making a fibrous polyvinyl alcohol system binder swell with water enough, when temperature into which the temperature of water is raised and it melts is made into a melting temperature, what is dissolved at 60-100 degrees C is good.

[0032] At less than 60 degrees C, the dissolution of polyvinyl alcohol covers early all the non-subtlety particle parts that have photocatalyst activity, and the temperature checks reactivity. On the other hand, the non-subtlety particle, the fiber of pulp, and the adhesive ability which have photocatalyst activity when 100 degrees C is exceeded are not demonstrated, and it is not desirable. The addition of a fibrous polyvinyl alcohol system binder has 1 - 10 desirable % of the weight. At less than 1 % of the weight, if the adhesive strength is not fully demonstrated but exceeds 10 % of the weight, it will cover the front face of the non-subtlety particle which there are too many binders and has photocatalyst activity, and an addition spoils reactivity.

[0033] The binder of thermofusion fiber consists of a polymer which dissolves at the temperature of 90-160 degrees C. As a binder of this thermofusion fiber, the fiber which consists of a polymer which dissolves at the polyethylene of a polyolefine system, the fiber of a polypropylene system or its fibrillated thing, the polyester fiber which denaturalized further with polyacrylonitrile system fiber or its fibrillated fibrous object, and a copolymerization object, and the temperature whose one of a part for a core part and the parts of a sheath it consists of the heart and a part of a sheath further, and is 90-160 degrees C is mentioned, for example. As for the addition, it is desirable that it is 10 % of the weight or more. At less than 10 % of the weight, reinforcement of paper cannot fully be demonstrated.

[0034] Next, as for a fixing flocculant, a cation system polymer and an anion system polymer are used together. The addition sequence adds a cation system polymer or an anion system polymer first, subsequently adds a non-subtlety particle, and adds the anion system polymer or cation system polymer in which a polarity differs from the account cation system polymer of back to front, or an anion system polymer.

[0035] As a cation system polymer, the water soluble resin of a polyamine polyamide epichlorohydrin system, a poly diaryl monomethylamine epichlorohydrin system, a glyoxal system, and a polyamine system etc. is mentioned. As an anion system polymer, the water soluble resin of a polyacrylic acid system, a Pori methacrylic acid system, a polystyrene sulfonate system, a polyacrylamide partial hydrolysate system, and a dicyandiamide system etc. is mentioned.

[0036] As for the addition of a cation system polymer and an anion system polymer, it is desirable that it is 0.1 - 40 % of the weight to the non-subtlety particle which has photocatalyst activity, respectively. And there are many underwater outflows, adhesion on the wire of a paper machine becomes remarkable, and \*\*\*\* gets worse, and operation of long duration becomes impossible or it becomes disadvantageous also in respect of economical efficiency further. [ that a non-subtlety particle will distribute if less than 0.1 % of the weight of coherent / of a non-subtlety particle / is insufficient and 40 % of the weight is exceeded ] This addition has 0.5 - 25 still more desirable % of the weight respectively, and especially its 1.0 - 20 % of the weight is desirable.

[0037] It is adjusted after adding a fixing flocculant until pH adjustment is performed and it reaches a neutral region, when pH measurement is usually performed and it has separated from the neutral region. Since it is generally in an acidity side, alkali, such as a sodium hydroxide, is added, and pH is adjusted until it reaches a neutral region. By such pH adjustment, the distributed condition of the fiber in a slurry can be maintained good, and a non-subtlety particle can be certainly fixed to fiber.

[0038] Thus, for the obtained sheet, ultraviolet-rays reinforcement is 0.001 mW/cm<sup>2</sup>. The photocatalyst activity excellent in the bottom of the exposure of the above ultraviolet rays can be demonstrated. And the retention of a sheet on the strength can be held to 50% or more. And using that photocatalyst

activity, this sheet is used in order to acquire deodorization nature, antifouling property, antibacterial, and disinfectant. For example, it is used for shoji paper, wallpaper, fusuma paper, a tapestry, a calender form, an artificial flower form, the folding screen form for partitions, a building-materials relation form, a hygienic-goods form, the wiping form for makeup, etc. in order to obtain a deodorization function. It is used for Puri-TSUSUKURI-N, a rolling screen, a shutter, a blind, etc. as interior material for places by the window of building materials.

[0039] Moreover, it is used for filters for temperature control devices, such as a cooler of a refrigerator, the interior of a room, and an automobile, in order to obtain a deodorization function. Furthermore, it is used for a building-materials form and the base material for FRP in order to obtain an antifouling function. Moreover, it is also possible to vanish the scribble by paint etc. with time amount. It is possible to process lamination, printing, lamination, etc. and to always maintain the front face at a clean condition. Moreover, it is used for generating prevention of the mold by the building materials and dew condensation which ask for the sheet for hygienic goods or health nature, the clinical recording paper for hospital infection prevention, etc. in order to obtain antibacterial and a sterilization function.

[0040] By cutting the sheet which has photocatalyst activity in the shape of a tape, or applying a twist to it, it is made also to the shape of yarn, and a form of a rope, and can also cast to the shape of a honeycomb, or a corrugated workpiece. It is used for an air filter etc. Furthermore, it is used for a filter etc. as textiles or a three-dimensional knit fabric like knitting. By carrying out calcining of the sheet, it is used as sheet molding of only a non-subtlety particle which has photocatalyst activity.

[0041] The following effectiveness is demonstrated according to the above operation gestalten.

(1) Add the non-subtlety particle which has photocatalyst activity, and add the cation system polymer or anion system polymer which has a still reverser polarity, after adding a cation system polymer or an anion system polymer as a fixing flocculant in a predetermined fiber slurry raw material. For this reason, a non-subtlety particle can be fixed to fiber 85% of the weight or more, and omission of a non-subtlety particle can be controlled at the time of paper making.

(2) Therefore, there is no generating of a trouble at the time of paper making, it is stabilized for a long time, and a sheet can be produced.

(3) Add a cation system polymer or an anion system polymer as a fixing flocculant in a fiber slurry raw material, and fix a flocculant to fiber. There, a non-subtlety particle is added there and the non-subtlety particle is fixed. Furthermore, a non-subtlety particle is fixed to fiber, adding the anion system polymer or cation system polymer which has a polarity contrary to the above, neutralizing the charge in a slurry, and raising the dispersibility of the fiber of fiber.

[0042] For this reason, the sheet obtained has the good dispersibility of fiber and a non-subtlety particle, and the formation of a sheet will become good.

(4) Moreover, it is possible to be able to raise the reinforcement of the sheet obtained and to hold the retention of a sheet on the strength to 50% from using a fibrous polyvinyl alcohol system binder or the binder of thermofusion fiber as a binder.

(5) In a sheet, the small condensation part and the big condensation part of a non-subtlety particle which have photocatalyst activity exist, and the photocatalyst activity of a sheet can be maintained good. That is, this sheet is ultraviolet-rays on-the-strength 0.001 mW/cm<sup>2</sup>. The photocatalyst activity which was excellent under the exposure of the above ultraviolet rays can be demonstrated.

(6) Therefore, this sheet can be used for applications, such as deodorization, adsorption, antifouling, antibacterial, and sterilization.

(7) By using together organic fiber or an inorganic fiber to wood pulp or non-wood pulp, both fiber can act in multiplication and degradation of a sheet with the passage of time can be controlled.

(8) Since the fiber and the non-subtlety particle in a sheet are distributed good, cutting of a sheet is easy, and it can prevent having a bad influence on back processes, such as printing.

[0043]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained concretely. In addition, in each example and the example of a comparison, the crystalline form of the trade name TIPAQUE ST series by titanium oxide [Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. and STS-02 is



the distributed type (pH1.5 and 30 % of the weight of concentration) with which it distributed to the solution of hydrochloric acid of an anatase mold, the mean particle diameter of 7nm, specific surface area of 320m<sup>2</sup> / g, and titanium oxide. Moreover, trade name ST-01 of this brand are a crystalline form anatase mold, the mean particle diameter of 7nm, specific surface area of 320m<sup>2</sup> / g, and the titanium oxide powder of 95% of purity. Wood pulp is \*\*\*\*\* (ed) and is pulp (clo bedding CK-HF and CSF are 730ml).

(Example 1) Wood pulp was \*\*\*\*\* (ed), and after having measured so that it might become 61 % of the weight about pulp, and disaggregating enough in a pulper, it was transported to the beater. And the trade name soffit N-720 by binder [Kuraray [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. of thermofusion fiber, 2 deniers, 5mm] 14 % of the weight, the trade name VPB 105-1X4 by fibrous polyvinyl alcohol system binder [Kuraray [ Co., Ltd. ] Co., Ltd., and a single fiber size in fiber length 1 denier, It added 4mm] 3% of the weight, it added so that it might become 5mm] 17 % of the weight further in the 1.5 denier fiber length of rayon [DAIWA bowle-Yong trade names SB of make, and the die length carried out disaggregation mixing enough.

[0044] The flocculant [the product made from Japanese PMC and trade name WS-201] of the polyamide epichlorohydrin system of a cation system was added to this slurry 3.0% of the weight to titanium oxide, and it was enough fixed to fiber. Subsequently, the titanium oxide sol was gradually added in this fiber slurry, and the large and small granular aggregate was obtained. To this, the anion system polyacrylic acid system flocculant (trade name FAI REXX M by the Akinari chemistry company) was added 3.0% of the weight to titanium oxide. Since pH of the slurry was 4.5, it neutralized until it added the sodium hydroxide and pH was set to 7.0.

[0045] This was milled with the short network and it dried with the Yankee dryer. When the content of Kaminaka's obtained titanium dioxide was computed from ash content weight by the calcining method, it turned out that it is established 95%. This sheet was what consists of 5 % of the weight of titanium dioxides which are the non-subtlety particles to which wood pulp has 14 % of the weight of binders of 17 % of the weight of rayon, and thermofusion fiber, 3 % of the weight of fibrous polyvinyl alcohol system binders, and photocatalyst activity 61% of the weight. moreover, the weight, i.e., U.S. basis weight, of a non-subtlety particle per unit area of a sheet -- 60 g/m<sup>2</sup> it was .

(Example 2) Except having set the class of titanium oxide to ST-01, it is the completely same conditions as an example 1 about the class and addition sequence of fiber combination and an additive, and is U.S. basis-weight 60 g/m<sup>2</sup>. The non-subtlety particle content sheet which has photocatalyst activity was manufactured. Moreover, since pH of a water dispersion was 6.8, pH adjustment was not performed. The rate of fixing of the titanium oxide in a sheet was measured like the example 1, and were 96% and a high yield.

(Example 3) The trade name VPB 105-1x4 by Vinyon fiber [Kuraray [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. and the fiber denier \*\*\*\*\* [ at subject fiber / the trade name VPB 203x6 by Vinyon fiber [Kuraray / Co., Ltd. / Co., Ltd., and the fiber denier / length / 2 deniers and / fiber ] to 4mm] 30 % of the weight in 1 denier and fiber length 6mm] 70% of the weight binder fiber. And disaggregation mixing of Vinyon fiber and the binder fiber was carried out enough, and after adding the flocculant [the product made from Japanese PMC, and trade name WS-201] of a cation system 1.5% of the weight to this slurry further and being enough fixed to fiber, the titanium oxide sol was gradually added in this fiber slurry. Titanium oxide was considered as 10% of the weight of combination to the paper raw material using STS-02.

[0046] To this, the anion system flocculant (trade name FAI REXX M by the Akinari chemistry company) was further added 5.0% of the weight to titanium oxide. Since pH of the slurry was 4.5, the sodium hydroxide was added and it neutralized completely. This was milled by the square shape TAPPI standard extract machine, and the obtained sheet was dried with the rotary mold dryer. Consequently, U.S. basis-weight 110 g/m<sup>2</sup> which consists of only Vinyon fiber and a titanium dioxide BINIRONSHI-TO was obtained.

(Example 4) subject fiber -- polyester fiber -- [ -- the trade name EP 203x5 and fiber denier by Kuraray [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. -- 2 deniers and fiber length -- 5mm 70 % of the weight and binder fiber -- a heart component -- polyester -- a sheath component -- the polyester fiber of the sheath-core structure of



conversion polyester -- [ -- the trade name soffit N722 by Kuraray [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. and the fiber denier could be 5mm and thermofusion temperature 110 degree-C type]30 % of the weight in 2 deniers and fiber length. Titanium oxide STS-02 were considered as 10% of the weight of combination to pulp as a non-subtlety particle. Others are the U.S. basis weight of 110g which consists of only polyester fiber and titanium oxide by the completely same approach as an example 3/m2. Polyester TERUSHI-TO was obtained.

(Example 5) Activated carbon fiber [Chemical [ Kuraray ] FR-15] The soffit N720 by polyester fiber [Kuraray [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. of sheath-core structure and the fiber denier \*\*\*\*ed to 5mm and thermofusion temperature 110 degree-C type]30 % of the weight in 2 deniers and fiber length as binder fiber 70% of the weight. The titanium oxide (STS-02) as a non-subtlety particle was considered as 10% of the weight of combination to the paper raw material. Others manufactured the sheet under the same conditions as an example 3. Consequently, U.S. basis-weight 110 g/m2 which consists of only the binders and titanium oxide of an activated carbon fiber and polyester fiber The activated carbon fiber sheet was obtained.

(Example 6) SPG 106-11x3 by SPG106-11x3[Kuraray [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. and a fiber denier could be 3mm 30 % of the weight in 1 denier and fiber length as 70 % of the weight (the product made from Manville, Micro-Fiber<sup>TM</sup>206) of glass fibers, and binder fiber for glass fibers. The titanium oxide (STS-02) as a non-subtlety particle was considered as 10% of combination to pulp. Others manufactured the sheet under the same condition as an example 3. Consequently, U.S. basis-weight 110 g/m2 which consists of only a glass fiber and a titanium dioxide The glass fiber sheet was obtained.

[0047] The physical properties of the sheet obtained in the examples 1-6 were shown in Table 1. The sheet of examples 1-6 was cut in A-4 size, it was exposed to daylight for ten days and 20 days from 9:00 to 17:00 in the morning of fine weather, and the reinforcement of a sheet was measured.

[0048] As an example of a comparison, it \*\*\*\*\*ed) and the addition sequence was also made the same using the same fiber combination and the same additive only using pulp (clo bedding CK-HF and CSF are 730ml).

(Example 1 of a comparison) That the non-subtlety particle which has photocatalyst activity is not mixed only differed, and others produced the sheet on the same conditions as an example 1.

(Examples 2-4 of a comparison) The classes of added non-subtlety particle differed and others produced the sheet on the same conditions as an example 1. Consequently, in the example 2 of a comparison, at a titanium dioxide (trade name TIPAQUE R-680 by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., a crystalline form rutile, mean particle diameter of 0.24 micrometers), and the example 3 of a comparison, in particle activated carbon [the trade name regent K by the Nimura Chemical-industry company], and the example 4 of a comparison, it is 10 % of the weight of content of a zeolite (trade name siluton B by Mizusawa chemistry company) non-subtlety particle, and is U.S. basis-weight 60 g/m2. The non-subtlety particle content sheet was obtained.

(Example 5 of a comparison) The approach of performing preliminary condensation of a particle was enforced, using STS-02 as a non-subtlety particle which has photocatalyst activity. That is, 16.67kg (5kg of titanium oxide nets) measuring of STS-02 was carried out, and water was added to it and it could be 100kg. Concentration of the titanium oxide in a titanium oxide water solution was made into 5.7 % of the weight. What dissolved 1.5kg of aluminum sulfates in this to 10kg of water was added stirring, and the aggregate was made. Since this liquid had pH as low as 2.6, it added what dissolved 0.75kg of sodium hydroxides in 12kg of water, and neutralized. Consequently, pH was set to 6.9.

[0049] Furthermore, 1.5kg (trade name FAI REXX M by the Akinari chemistry company) of anion system flocculants was diluted in 5kg of water, and, in addition, it observed coherent. In order to raise coherent furthermore, this anion system flocculant FAI REXX M1.5kg was diluted and added to 5kg of water. In order to rinse the titanium oxide which carried out preliminary condensation, 1700kg of water was added and it rinsed for 5 minutes with the washer. And excessive water was pumped out by the decantation method and the titanium oxide which made sediment the reserve aggregate was obtained.

[0050] On the other hand, clo bedding CK-1 as wood pulp was disaggregated completely [ in 44kg pulper ]. 1kg [VPB 105-1X4 by Kuraray [ Co., Ltd. ] Co., Ltd.] of fibrous polyvinyl alcohol binders was

added to this fiber slurry. Furthermore, police TRON 678 (the Arakawa chemistry company make) of a polyacrylamide system was added 1% of the weight to pulp as a flocculant of a cation system, and the flocculant WS 525 (product made from Japanese PMC) of a polyamide epichlorohydrin system was added 1% of the weight to pulp after that.

[0051] The titanium dioxide in which the point carried out preliminary condensation was fixed to this fiber slurry. This was milled with the short network, it dried with the Yankee dryer, and the sheet was obtained. Consequently, the titanium oxide of the content of each component in a sheet which is the non-subtlety particle to which a fibrous polyvinyl alcohol binder has [ wood pulp ] 2 % of the weight and photocatalyst activity 88% of the weight was 10 % of the weight. moreover, the U.S. basis weight -- 50 g/m<sup>2</sup> it was .

[0052] Consequently, obtaining a reserve aggregate took time amount, the aggregate of fiber occurred in a tangle of fiber and a reserve aggregate, clogging of a short network became severe with time, and long duration operation was not completed. Moreover, fixing to the fiber of a reserve aggregate was bad, the non-subtlety particle which has photocatalyst activity to underwater flowed out, the yield by the calcining method was as bad as 82%, and since the non-subtlety particle which has photocatalyst activity further in the paper dispersed as fine particles, handling was not easy.

[0053] The physical properties of the non-subtlety particle content sheet which has the photocatalyst activity acquired by examples 1-6 and the examples 1-5 of a comparison, and the physical properties after exposure of examples 1-6 were shown in Table 1. In addition, JIS-P -8118, tensile strength, and ductility evaluated the U.S. basis weight (g/m<sup>2</sup>) by JIS-P -8124, and thickness (mm) evaluated them by JIS-P -8113.

[0054]

[Table 1]

	初期物性							暴露後物性	
	米坪量 g/m <sup>2</sup>	厚さ mm	密度 g/cm <sup>3</sup>	引張強度 kg/ 15mm幅		引張伸度 %		10日 暴露後 の強度 保持率 (%)	20日 暴露後 の強度 保持率 (%)
				㍻	㍺	㍻	㍺		
実施例 1	64.5	0.195	0.331	3.54	2.18	2.1	2.2	71 (㍻)	53 (㍻)
実施例 2	64.6	0.183	0.353	3.01	1.81	2.1	2.2	68 (㍻)	62 (㍻)
実施例 3	103.2	0.490	0.211	0.35	—	2.5	—	95	95
実施例 4	119.6	0.450	0.266	0.27	—	4.4	—	93	90
実施例 5	113.5	0.461	0.246	0.67	—	3.6	—	93	92
実施例 6	104.4	0.431	0.242	0.67	—	0.6	—	63	60
比較例 1	63.8	0.176	0.362	3.92	2.41	2.4	2.7	—	—
比較例 2	61.0	0.180	0.320	3.11	—	2.3	—	—	—
比較例 3	60.8	0.198	0.310	2.88	—	2.1	—	—	—
比較例 4	61.0	0.180	0.340	3.30	—	2.2	—	—	—
比較例 5	49.0	0.078	0.628	1.41	0.79	1.0	1.1	65	48

[0055] As shown in Table 1, in examples 1-5, the reinforcement of the sheet after being exposed to daylight for ten days is held 68% or more, and the retention of a sheet on the strength is excellent

compared with 65% of the example 5 of a comparison. Moreover, the reinforcement of the sheet after being exposed to daylight for 20 days is held 60%, and the retention of a sheet on the strength is excellent in the example 6 compared with 48% of the example 5 of a comparison.

(Example 7) Adsorption of the tar in the smoke of a cigarette and the test of decolorization were carried out using the non-subtlety particle content sheet which has the photocatalyst activity acquired in the example 1 as evaluation. The experiment approach removed only the non-subtlety particle which has photocatalyst activity as the sheet (example 1) of the magnitude of length and each 32cm angle wide, and comparison contrast, and produced the same wood paper (example 1 of a comparison) as an example 1 except it.

[0056] The use test was performed in the works dining-room, the magnitude is a room with width of face of 7.5m, a depth [ of 8.0m ], and a height of 3.0m, and the operating frequency was exposed to the bottom of the condition which 15 persons smoke for 1 hour every day. The sheet of an example 1 and the example 1 of a comparison has an aperture in the field and east sense of the wall upon which light does not shine, and was stuck on the wall surface and aperture inside. Measurement with time was performed about visual observation and sheet physical properties, and the color difference. Next, it moved to the room which does not have completely smoking on this condition in the sheet of the example 1 in the middle of exposure, and the example 1 of a comparison, and stuck on the wall surface and the aperture inside, and measurement of the color difference with time was performed. The result was shown in Tables 2-4.

[0057] In addition, measurement of the color difference is JIS. Z 8729 and 8722 were followed.

Measuring equipment measured delta ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) in color color difference meter CR-31 by Minolta Co., Ltd.

[0058]

[Table 2]

暴露 日数	実施例 1					
日	壁面			窓内面		
	色差 $\Delta E$	引張 強度 kg/ 15mm	強度 保持 率 %	色差 $\Delta E$	引張 強度 kg/ 15mm	強度 保持 率 %
0	$L^*=96.56$ $a^*=0.35$ $b^*=14.01$	2.27	100	$L^*=96.56$ $a^*=0.35$ $b^*=14.01$	2.27	100
33	—	1.68	74	—	1.43	63
56	13.41	—	—	2.13	—	—
61	—	1.52	67	—	1.32	58
66	16.06	—	—	2.75	—	—
76	17.3	—	—	4.04	—	—
85	—	1.48	65	—	1.27	56
92	19.45	—	—	4.52	—	—
136	18.83	1.44	63	5.05	1.18	52

[0059]

[Table 3]

暴露 日数	比較例 1					
日	壁面			窓内面		
	色差 $\Delta E$	引張 強度 kg/ 15mm	強度 保持 率 %	色差 $\Delta E$	引張 強度 kg/ 15mm	強度 保持 率 %
0	L <sup>*</sup> =96.76 a <sup>*</sup> = 0.40 b <sup>*</sup> =14.43	3.22	100	L <sup>*</sup> =96.76 a <sup>*</sup> = 0.40 b <sup>*</sup> =14.43	3.22	100
33	—	2.86	89	—	2.51	78
56	3.78	—	—	1.27	—	—
61	—	2.64	82	—	2.31	72
66	3.78	—	—	2.41	—	—
76	5.74	—	—	5.70	—	—
85	—	2.51	78	—	2.19	68
92	7.02	—	—	6.77	—	—
136	8.84	2.48	77	7.93	2.13	66

[0060]

[Table 4]

暴露日数 (日)	比較例 1 を 48 日喫煙 暴露したシート		実施例 1 を 48 日喫煙 暴露したシート	
	壁面	窓内面	壁面	窓内面
	色差 $\Delta E$	色差 $\Delta E$	色差 $\Delta E$	色差 $\Delta E$
8	0.88	1.16	2.72	1.22
19	0.74	2.06	1.51	1.19
28	3.56	3.91	0.93	1.37
44	3.56	3.90	0.46	1.16
90	3.53	3.61	0.56	0.91

[0061] As shown in Table 2, although there is little change of the color difference in an aperture inside, in an example 1, the color difference is increasing with exposure days on the wall surface. While this shows that a sheet often adsorbs the resin of tobacco, the sheet which adsorbed the resin of tobacco means having removed contamination by resin in the wall surface near an aperture according to the photocatalyst effectiveness of ultraviolet rays. Therefore, contamination by the resin of tobacco can be prevented with this sheet.

[0062] On the other hand, as shown in Table 3, both the wall surface and the aperture inside show that there is little change of the color difference and there is little adsorption of the resin of tobacco on a sheet. Moreover, adsorption of resin has taken place from the sheet of an example 1 having much adsorption of the resin of a cigarette, and yellowing being remarkable clearly. The example 1 of a comparison does not have adsorption of the resin of a cigarette, and it was hard to yellow it.

[0063] Although the sheet of the example 1 of a comparison looked [ milk / the first stage ] with time under the conditions moved to the room without smoking as shown in Table 4, it has yellowed conversely. On the other hand, although the sheet of an example 1 was yellowed remarkably, 30 - 40 days after, it had milked even in the almost same color difference as the beginning. That is, antifouling property was shown.

(Example 8) As deodorization evaluation, the decomposition test of acetaldehyde gas was performed using the sheet obtained in an example 1 and the examples 1-4 of a comparison. The initial

concentration of the acetaldehyde gas at this time is 1000 ppm, and change of gas concentration was measured using the gas-chromatograph analysis machine of a GC[ by Shimadzu Corp. ]-14B mold. The sheet of a sample is one magnitude of 5cm angle volume of 560cm<sup>3</sup> It puts into a container and is ultraviolet-rays on-the-strength 3.0 mW/cm<sup>2</sup> from after after [ a sample injection ] 30-minute progress. Ultraviolet rays were irradiated.

[0064] The change at this time was shown in drawing 1 . Consequently, there was almost no gas adsorption of the additive-free contrast article of the example 1 of a comparison, the activated carbon of the example 3 of a comparison, and the zeolite of the example 4 of a comparison, and it was about 10%. It turned out that an example 1 has the deodorization effectiveness initial adsorption of 20% of acetaldehyde gas took place in 30 minutes, and the concentration fell and it was excellent [ effectiveness ] to 1/10 in 30 minutes after that with UV irradiation.

(Example 9) In order to evaluate antifouling property, the tenebrescence trial of the dyed pulp was performed, using titanium oxide (STS-02) as a non-subtlety particle which has a photocatalyst function. The test method was the direct dye concentration shown below, after it was immersed in the water of ordinary temperature for 30 minutes with the bath ratio 1:40, it was extracted, rinsed and obtained dyeing pulp by being air-dry. Internal was carried out to this dyed coloring pulp in the procedure it was indicated to the example 1 that became 10 % of the weight of titanium dioxides at this, and paper making was carried out by the TAPPI standard method.

[0065] Consequently, the U.S. basis weight of 50g/m<sup>2</sup> The non-subtlety particle containing paper which has a photocatalyst function was obtained. The conditions of used TESUTOSHI-TO were shown in Table 5.

[0066]

[Table 5]

サンプル NO.	米坪量 g / m <sup>2</sup>	色	染料名	染液濃度 (%)
1	50	レッド	Kayarus Supra Red BWS	0.1
2	50	イエロー	Kayarus Supra Yellow RL	0.1
3	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	0.1
4	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	1.0
5	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	0.01
6	50	レッド	Kayarus Supra Red BWS	0.1
7	50	イエロー	Kayarus Supra Yellow RL	0.1
8	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	0.1
9	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	1.0
10	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	0.01

[0067] As shown in Table 5, as for a sheet, test NO.1-5 as contrast are a sheet with which, as for test NO.6-10, only coloring pulp contains 10 % of the weight of titanium dioxides in coloring pulp and this. An elevated-temperature weather meter (Ozawa factory FAL-5AH long-run type) is used for these samples, the carbon arc lamp exposure of 1 - 10 hours is performed, and it is JIS about a weathering fastness test. L 0842 It followed and carried out. The result was shown in Table 6 as a result of the color difference delta (L\*, a\*, b\*) in Table 7 as a result of the gray scale for strange tenebrescence.

[0068]

[Table 6]

サンプル N O.	照射時間 (時間)			
	1	2	5	1 0
1	4 - 5 級	4 - 5 級	4 - 5 級	4 - 5 級
2	4 - 5 級	4 - 5 級	4 - 5 級	4 - 5 級
3	4 - 5 級	4 - 5 級	4 - 5 級	4 - 5 級
4	4 - 5 級	4 - 5 級	4 - 5 級	4 - 5 級
5	4 - 5 級	4 - 5 級	4 - 5 級	4 - 5 級
6	3 級	3 級	2 - 3 級	2 級
7	3 - 4 級	3 - 4 級	2 - 3 級	2 - 3 級
8	3 - 4 級	3 級	2 - 3 級	2 級
9	4 - 5 級	4 級	3 級	3 級
10	4 級	4 級	4 級	4 級

[0069]

[Table 7]

サンプル N O.	照射時間 (時間)			
	1	2	5	1 0
1	0.5	1.2	1.1	1.5
2	2.0	2.2	2.0	2.2
3	0.7	0.4	1.1	0.9
4	0.4	0.4	0.7	0.7
5	0.4	0.5	0.6	0.7
6	4.2	5.0	5.6	6.9
7	5.6	4.9	6.2	6.1
8	3.3	3.8	5.6	6.4
9	0.6	0.9	2.5	3.3
10	1.0	1.5	1.5	1.5

[0070] Although only coloring pulp shows strange tenebrescence as contrast from these results in 10 hours, a photocatalyst operation is added and, as for what carried out internal [ of the 10 % of the weight of the titanium dioxides ] to coloring pulp and this, strange tenebrescence is accepted with the color of every color. That is, it turned out that antifouling property is shown.

[0071] The technical thought grasped from said operation gestalt is indicated below.

(1) The manufacture approach of the sheet containing the photocatalyst according to claim 2 or 3 which adjusts pH of the slurry before carrying out paper making to a neutral region.

[0072] According to this approach, the distributed condition of the fiber in a slurry can be maintained good, and a non-subtlety particle can be certainly fixed to fiber.

(2) The addition of the non-subtlety particle which has photocatalyst activity is the manufacture approach of the sheet containing the photocatalyst according to claim 2 or 3 which is 5 - 30 % of the weight among a fiber slurry.

[0073] According to this approach, the sheet obtained can hold the reinforcement and tough nature of a sheet while being able to demonstrate sufficient photocatalyst activity.

(3) The addition of a fibrous polyvinyl alcohol system binder is the manufacture approach of the sheet containing the photocatalyst according to claim 2 or 3 which is 1 - 10 % of the weight.

[0074] According to this approach, the photocatalyst activity of a non-subtlety particle can be demonstrated, holding the function as a binder.

[0075]

[Effect of the Invention] According to this invention, the following effectiveness is demonstrated as explained in full detail above. According to the sheet containing the photocatalyst of invention according to claim 1, the non-subtlety particle which has photocatalyst activity can fully be fixed, and the photocatalyst activity which was excellent based on the non-subtlety particle can be demonstrated. Moreover, the sheet has little degradation with time, and can prevent having a bad influence on back processes, such as cutting and printing, while formation is good and has predetermined reinforcement. According to the manufacture approach of the sheet containing the photocatalyst of invention according

to claim 2, generating of the trouble at the time of production can be prevented, and the sheet containing a photocatalyst can be produced to stability. And the sheet which has the engine performance according to claim 1 can be obtained.

[0076] According to the manufacture approach of the sheet containing the photocatalyst of invention according to claim 3, while the dispersibility of fiber is maintainable good, the non-subtlety particle which has photocatalyst activity can be certainly fixed to fiber.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25696

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 17/67			D 2 1 H 3/78	
C 0 1 G 23/04			C 0 1 G 23/04	Z
D 2 1 H 21/22			D 2 1 H 5/22	C
21/36				D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平8-179468	(71) 出願人	393002726 モルザ株式会社 岐阜県岐阜市加納村松町 2 丁目 5 番地
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 7 月 9 日	(71) 出願人	391016842 岐阜県 岐阜県岐阜市藪田南 2 丁目 1 番 1 号
		(72) 発明者	松原 弘一 岐阜県羽島郡岐南町野中 5 丁目70番地
		(72) 発明者	高田 誠 岐阜県関市西本郷通 6 丁目10番 5 号
		(72) 発明者	神山 真一 岐阜県岐阜市折立679番地
		(74) 代理人	弁理士 恩田 博宣
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒を含有するシート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒活性を有する無機微粒子を十分に定着させることができ、無機微粒子に基づく優れた光触媒活性を発揮できるとともに、地合が良く、所定の強度を有する光触媒を含有するシート及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 光触媒を含有するシートは、平均粒子径が1〜30nmで、その比表面積が100〜2000m<sup>2</sup>/gの光触媒活性を有する無機微粒子を含有する紙原料を抄紙して得られる。このシートは、まず木材パルプ若しくは非木材パルプ又は有機繊維若しくは無機繊維に、繊維状ポリビニルアルコール系バインダー又は熱溶融繊維のバインダーを添加して水に分散してスラリーを調製する。そのスラリーに定着凝集剤としてカチオン系ポリマー又はアニオン系ポリマーを添加し、無機微粒子を加える。さらに、前記凝集剤とは逆の極性を有する凝集剤を添加する。得られた紙原料を抄紙することにより、所定のシートが得られる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が1〜30nmで、その比表面積が100〜2000m<sup>2</sup>/gの光触媒活性を有する無機微粒子を含有する紙の原料を抄紙してなる光触媒を含有するシート。

【請求項2】 木材パルプ若しくは非木材パルプ又は有機繊維若しくは無機繊維に、繊維状ポリビニルアルコール系バインダー又は熱溶解繊維のバインダーを添加して水に分散したスラリーに、定着凝集剤としてカチオン系ポリマー又はアニオン系ポリマーを添加した後、光触媒活性を有する無機微粒子を添加し、さらに前記定着凝集剤として逆の極性を有するアニオン系ポリマー又はカチオン系ポリマーを添加し、抄紙する光触媒を含有するシートの製造方法。

【請求項3】 前記繊維は有機繊維又は無機繊維であるとともに、バインダーは熱溶解繊維のバインダーであり、定着凝集剤としてカチオン系ポリマーとアニオン系ポリマーの添加量が光触媒活性を有する無機微粒子に対し0.1〜40重量%である請求項2に記載の光触媒を含有するシートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、光触媒活性を維持しながら消臭、吸着、防汚、抗菌及び殺菌等の機能を発揮できる光触媒を含有するシート及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、製紙業において、紙の不透明性の付与や平滑性や光沢の向上により、印刷適性、インキの裏移り防止（不透明性）、紙の腰を与えることによる取扱性を良くするため、無機の粒子状物である酸化チタン、炭酸カルシウム、クレイ等がパルプに混合されて紙の中に抄き込まれている。特に、これらの粒子から硫酸アルミニウムやアニオン性、カチオン性の高分子凝集剤を用いて凝集体を作り、更にラテックス等のエマルジョン系のバインダーや水溶性の高分子糊剤を用いて粒子をパルプ等の繊維状物に付着させる方法も知られている。

【0003】また、特開昭63-54935号公報には、酸化亜鉛と酸化チタンと水の緊密結合体粒子を紙及びシートに担持したり、プラスチックへ練り込んだ脱臭剤が示されている。さらに、特開平2-280818号、特開平3-94814号、特開平3-157125号の各公報には、セラミックペーパーにアナターゼ型酸化チタンを含浸、熱処理して担持する脱臭シートが提案されている。また、それらの利用面が特開平6-198196、特開平7-462、同-24451、同102678、同108175、同111104号の各公報に開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、顔料用など

2

の酸化チタン微粒子については、光触媒効果によってポリマーの分解を促進し、耐候性等の安定性を阻害するために、酸化チタン微粒子の表面をアルミニウム、亜鉛、ニオブ、マグネシウム、ストロンチウム及びそれらの化合物等で被覆して、その光触媒活性を抑制している。ここで、これら耐候性等の安定性も悪い光触媒活性を有する表面未処理の無機微粒子や、それら光触媒活性を阻害する薬品を用いることなく紙に抄き込むことによってシート状の形態にて利用することが考えられる。

【0005】しかし、そのような光触媒活性を有する無機微粒子を含有するシートとしては、次のような条件を満たす必要がある。

- (1) 生産面では繊維と混抄時に脱落の少ない量として、光触媒活性を有する無機微粒子を85重量%以上定着させ得ること。
- (2) 湿式抄紙において、生産時のトラブルの発生がなく、安定に生産することができ、得られるシートは地合が良く、一定の強度を有すること。
- (3) 機能面では、無機微粒子に基づく光触媒活性を損なわないこと。
- (4) 得られるシートの経時的な劣化が少ないこと。
- (5) 光触媒活性を有する無機微粒子を含有するシートの切断や印刷等の後工程に悪影響の及ぼさないこと。

【0006】これらについて、さらに説明する。

(1) 光触媒活性を有する無機微粒子の凝集性を向上させるために、凝集核として硫酸アルミニウムや高分子凝集剤等の凝集剤を添加しなければならない。しかし、その場合、繊維への定着が向上するわけでもなく、抄紙時の紙の地合を損ない、かつ抄紙機のヘッドボックスの水位変動をきたし、安定した運転ができない等の問題を生ずる。

(2) 前述した(2)の目的を達成するため、(1)に示した微粒子の凝集体を作り、それを繊維表面に定着させるなどの方法も考えられる。その場合、繊維と微粒子の凝集体が分離し、配管中の輸送の問題が発生したり、高分子凝集剤及び微粒子の凝集体が抄紙機のワイヤー表面に蓄積され、汙水性を悪化したり、フェルト面にも蓄積したりして、均一なシートを安定して生産することができない。

【0007】当然、抄紙機の短網のフローボックス中の水位は変動したり、汙水性が悪化してくるため、長時間の運転ができない等の問題が発生する。

(3) 消臭、吸着、防汚、抗菌及び殺菌等の機能を有効に発揮させるためには、光触媒活性を損なわないことが必要である。

(4) 得られるシートを長期間にわたって消臭、吸着、防汚、抗菌及び殺菌等の機能を維持するためには、シートの経時的な劣化が少ないことが必要である。

(5) 無機微粒子を含有したシートは粒子数が非常に多く、パルプ等の繊維表面が微粒子で覆われるため、紙本

来の繊維同志の結合や、絡み合いが少なくなり、シートの引張強度は低下する。更に、シートを形成している繊維が分離しやすいため、内部強度が低くなり、シートとしての取扱いができなくなって、切断や印刷等添加粉体が紙粉などとして飛散しないようにし、後工程に悪影響の及ぼさないものでなくてはならない。

【0008】この発明は、以上のような従来技術の問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、光触媒活性を有する無機微粒子を十分に定着させることができ、無機微粒子に基づく優れた光触媒活性を発揮できる光触媒を含有するシート及びその製造方法を提供することにある。他の目的とするところは、地合が良く、一定の強度を有するとともに、経時的な劣化が少なく、切断や印刷等の後工程に悪影響を及ぼすことを防止できる光触媒を含有するシート及びその製造方法を提供することにある。その他の目的とするところは、生産時のトラブルの発生を防止でき、安定に生産することができる光触媒を含有するシートの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に記載の光触媒を含有するシートの発明は、平均粒子径が1～30nmで、その比表面積が100～2000m<sup>2</sup>/gの光触媒活性を有する無機微粒子を含有する紙の原料を抄紙してなるものである。

【0010】請求項2に記載の光触媒を含有するシートの製造方法の発明は、木材パルプ若しくは非木材パルプ又は有機繊維若しくは無機繊維に、繊維状ポリビニルアルコール系バインダー又は熱溶解繊維のバインダーを添加して水に分散したスラリーに、定着凝集剤としてカチオン系ポリマー又はアニオン系ポリマーを添加した後、光触媒活性を有する無機微粒子を添加し、さらに前記定着凝集剤として逆の極性を有するアニオン系ポリマー又はカチオン系ポリマーを添加し、抄紙するものである。

【0011】請求項3に記載の光触媒を含有するシートの製造方法の発明は、請求項2に記載の発明において、前記繊維は有機繊維又は無機繊維であるとともに、バインダーは熱溶解繊維のバインダーであり、定着凝集剤としてカチオン系ポリマーとアニオン系ポリマーの添加量が光触媒活性を有する無機微粒子に対し0.1～40重量%である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。光触媒を含有するシートは、平均粒子径が1～30nmで、その比表面積が100～2000m<sup>2</sup>/gの光触媒活性を有する無機微粒子を含有する紙の原料を抄紙して形成されるものである。

【0013】この光触媒を含有するシートは、耐候性等の安定性の悪い光触媒活性を有する表面未処理の無機微粒子や、それら光触媒活性を阻害する薬品を用いること

なく紙に抄き込むことにより、シート状の形態にて利用できるようにしたものである。

【0014】光触媒活性を有する無機微粒子としては、例えば酸化チタン（ルチル型、アナターゼ型）、三酸化タングステン等の酸化タングステン、三酸化ビスマス、チタン酸ストロンチウム、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化鉄等の半導体物質が挙げられる。これらのうち、酸化チタン、酸化タングステン、三酸化ビスマス、チタン酸ストロンチウム及び三酸化鉄から選ばれたものがよい。

10 【0015】無機微粒子は、球状、鱗片状、繊維状の形態の粉末又はゾル状をなす水分散状態のものでもよい。酸化チタンは、例えばいわゆる硫酸法による硫酸チタニルの加水分解又は塩酸法による四塩化チタンの酸化によって得られる。

【0016】光触媒活性を有する無機微粒子は、水分を含む湿潤状態の粒子状無機微粒子であることが好ましい。抄紙時にパルプスラリーに無機微粒子を添加したとき、微細無機粒子を二次凝集せずに均一に分散させるためである。しかも、微細無機粒子の表面を有効に利用し、紙の中に微細無機粒子の凝集物が混入して紙欠点にならないようにするためである。さらには、光触媒活性を有する無機微粒子を添加するときの粉塵ができるだけ飛散しないように作業性を考慮せねばならないためである。

【0017】次に、この光触媒活性を有する無機微粒子の平均粒子径は1～30nmである。この平均粒子径は、走査型電子顕微鏡観察により写真撮影を行い、その粒子直径を求め、その粒子直径より算出される。

30 【0018】平均粒子径が1nm未満では、無機微粒子の二次凝集が起り、分散性が低下したり、無機微粒子の生産性が劣り、経済的にも好ましくない。逆に、無機微粒子の平均粒子径が30nmを越えると、無機微粒子の表面積が小さくなり、光触媒反応が小さくなって好ましくない。しかも、無機微粒子間の結合接点が少なくなり、ファンデルワールス力も小さくなるため、凝集した粒子の比表面積が低下して好ましくない。加えて、無機微粒子の粗大粒子の固まりが発生して分散性に問題が生ずる。無機微粒子の平均粒子径は、後述する量子効率を向上させるために、4～20nmの範囲であることが好ましい。

40 【0019】この無機微粒子の平均粒子径は、従来の製紙用、塗料顔料用、合成繊維の艶消し用等に利用されている酸化チタン（ルチル型、アナターゼ型ともに）の平均粒子径が0.1～10μmであるのに対して、約10分の1から1000分の1と小さい。

【0020】また、無機微粒子の比表面積は、シートの状態に形成したとき、光触媒活性を有する無機微粒子の分解性能を十分に発揮させるために、100～2000m<sup>2</sup>/gの範囲である。この比表面積は、走査型電子顕微鏡写真から球として計算した表面積をその重量で除し

て求められる。

【0021】無機微粒子の比表面積は、無機微粒子の単位重量当たりの見掛けの表面積である。見掛けの表面積は、無機微粒子の直径から算出される粒子の表面積であり、粒子の直径に反比例して増加する。無機微粒子の見掛けの表面積が増加することにより、無機微粒子の反応量が増加し、分解速度も増加するので好ましい。光触媒活性を有する無機微粒子による分解速度とは、一定時間あたりの反応量であり、その量子効率と呼ばれるものである。

【0022】無機微粒子の比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、光触媒活性に基づく分解性能が劣るため不適当である。比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、光触媒活性を有する無機微粒子は比重が小さく、その体積がシート内に多くの割合を占めるため、シートの強度が低下して不適当である。この比表面積は、従来の製紙用、塗料顔料用、合成繊維の艶消し用等に利用されている酸化チタンの比表面積に比べ、少なくとも $10\sim 10^6$ 倍と格段に大きいものである。

【0023】次に、光触媒を含有するシートの製造について説明する。すなわち、まず木材パルプ若しくは非木材パルプ又は有機繊維若しくは無機繊維に、繊維状ポリビニルアルコール系バインダー又は熱溶融繊維のバインダーを添加して水に十分離解分散してスラリーを調製する。このスラリーに、定着凝集剤としてカチオン系ポリマー又はアニオン系ポリマーを添加した後、光触媒活性を有する無機微粒子を徐々に添加し、無機微粒子を凝集させる。そこに定着凝集剤として逆の極性を有するアニオン系ポリマー又はカチオン系ポリマーを添加し、無機微粒子を繊維表面に定着させる。

【0024】かかる繊維スラリー原料を使用し、丸網と短網式のヤンキータイプの湿式抄造機で抄紙する。このような操作により、光触媒活性を有する無機微粒子を含有するシートが製造される。

【0025】この場合、無機微粒子の量は、少ないとシートの分解性能が劣るが、多くすると繊維等のパルプ分の含有率が少ないほど光触媒活性を有する無機微粒子の量が多くなるため、分解性能が優るものの、シートとしての強度やフレキシブル性等が損なわれる。このため、光触媒活性を有する無機微粒子の量は、 $0.1$ 重量%以上が好ましく、 $5\sim 30$ 重量%が更に好ましい。

【0026】次に、パルプとしては、木材パルプ又は非木材パルプが用いられる。木材パルプとしては、通常の針葉樹及び広葉樹から得られる化学パルプ（サルファイトパルプ、晒し及び未晒しのクラフトパルプ）、半化学パルプといわれるセミケミカルパルプ、ケミグランドパルプ、機械パルプ（砕木パルプ、リファイナードグランドパルプ、サーモメカニカルパルプ）等が使用される。非木材パルプとしては、藁、麻、竹、綿、コットンリントー等のパルプ化した晒し、未晒しのものが使用される。

【0027】そのパルプの含有率は、多いほど紙らしく、強度も高くなる。しかし、光触媒活性を有する無機微粒子の量が相対的に少なくなるため、吸着分解性能が劣る。一方、パルプの含有率が少ないほど光触媒活性を有する無機微粒子の量が相対的に多くなるため吸着分解性能が優れるものの、シートとしての強度や、フレキシブル性等が損なわれる。従って、パルプの含有率は、 $97\sim 0$ 重量%が好ましく $50\sim 90$ 重量%がさらに好ましい。

10 【0028】前記パルプに代えて、又はそれとともに、有機繊維又は無機繊維が用いられる。有機繊維には、有機再生繊維が含まれる。有機繊維としては、ポリアミド系のナイロン6、ナイロン66、やアラミッド繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエステル系のポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート繊維、ポリアリレート繊維、ポリ塩化ビニリデン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアクリロニトリル系、ポリオレフィン系のポリエチレンやポリプロピレン繊維等が挙げられる。

20 【0029】有機再生繊維としては、セルロース系のレーヨン、アセテート等が挙げられる。それらの繊維の太さは $0.3\sim 10$ デニールで、長さは $1\sim 15\text{ mm}$ の繊維又はフィブリル状のものが用いられる。また、無機繊維としては、ガラス繊維や炭素繊維、活性炭素繊維、石棉等が用いられる。これらの有機繊維又は無機繊維は、通常合成繊維である。

30 【0030】これらの繊維の太さは $1\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ で、その長さは $1\sim 15\text{ mm}$ のものが好ましい。有機繊維又は無機繊維の添加量は、 $0\sim 97$ 重量%が好ましく、 $20\sim 85$ 重量%がさらに好ましい。

【0031】次に、バインダーとしては、繊維状ポリビニルアルコール系バインダー又は熱溶融繊維のバインダーが使用される。繊維状ポリビニルアルコール系バインダーは、繊維の太さが $0.3\sim 3$ デニール、繊維長が $0.5\sim 5\text{ mm}$ の短繊維で、繊維の断面形状は丸型、馬蹄形、偏平等の異形断面であってもよい。また、繊維状ポリビニルアルコール系バインダーは、十分水で膨潤させてから水の温度を上昇させ、それが溶ける温度を溶解温度とすると、 $60\sim 100^\circ\text{C}$ で溶解するものがよい。

40 【0032】その温度が $60^\circ\text{C}$ 未満ではポリビニルアルコールの溶解が早く、光触媒活性を有する無機微粒子部分を覆い尽くしてしまい反応性を阻害する。一方、 $100^\circ\text{C}$ を越えると光触媒活性を有する無機微粒子とパルプの繊維と接着性能が発揮されず好ましくない。繊維状ポリビニルアルコール系バインダーの添加量は、 $1\sim 10$ 重量%が好ましい。添加量が $1$ 重量%未満ではその接着力が十分に発揮されず、 $10$ 重量%を越えるとバインダーが多すぎ、光触媒活性を有する無機微粒子の表面を覆い、反応性を損なう。

50 【0033】熱溶融繊維のバインダーは $90\sim 160^\circ\text{C}$

7

の温度で溶解するポリマーからなるものである。この熱溶解繊維のバインダーとしては、例えばポリオレフィン系のポリエチレンやポリプロピレン系の繊維又はそのフィブリル化したもの、更にポリアクリロニトリル系繊維又はそのフィブリル化した繊維状物、共重合物により変性したポリエステル系繊維、さらには芯と鞘の部分からなり、芯部分と鞘の部分のどちらかが90～160℃の温度で溶解するポリマーからなる繊維などが挙げられる。その添加量は10重量%以上であることが好ましい。10重量%未満では紙の強度を十分に発揮することができない。

【0034】次に、定着凝集剤は、カチオン系ポリマーとアニオン系ポリマーとが併用される。その添加順序は、まずカチオン系ポリマー又はアニオン系ポリマーを添加し、次いで無機微粒子を添加し、その後前記カチオン系ポリマー又はアニオン系ポリマーとは極性の異なるアニオン系ポリマー又はカチオン系ポリマーを添加する。

【0035】カチオン系ポリマーとしては、ポリアミンポリアミドエピクロルヒドリン系、ポリジアリルメチルアミンエピクロルヒドリン系、グリオキザール系及びポリアミン系の水溶性樹脂等が挙げられる。アニオン系ポリマーとしては、ポリアクリル酸系、ポリメタアクリル酸系、ポリスチレンスルホン酸系、ポリアクリルアミド部分加水分解物系、ジシアンジアミド系の水溶性樹脂等が挙げられる。

【0036】カチオン系ポリマーとアニオン系ポリマーの添加量は、光触媒活性を有する無機微粒子に対し夫々0.1～40重量%であることが好ましい。0.1重量%未満では無機微粒子の凝集性が不十分であり、40重量%を越えると無機微粒子が分散したり、水中への流出が多く、抄紙機のワイヤーへの付着が顕著になって、濾水が悪化し、長時間の運転ができなくなったり、更に経済性の面でも不利になったりする。この添加量は、夫々0.5～25重量%がさらに好ましく、1.0～20重量%が特に好ましい。

【0037】定着凝集剤を添加した後は、通常pH測定が行われ、中性領域から外れている場合にはpH調整が行われ、中性領域に至るまで調整される。一般には酸性側にあるので、水酸化ナトリウム等のアルカリを添加してpHを中性領域に至るまで調整する。このようなpH調整により、スラリー中の繊維の分散状態を良好に維持することができ、無機微粒子を繊維に確実に定着させることができる。

【0038】このようにして得られたシートは、紫外線強度が0.001mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線の照射下で優れた光触媒活性を発揮することができる。しかも、シートの強度保持率を50%以上に保持することができる。そして、このシートは、その光触媒活性を利用して、消臭性、防汚性、抗菌性及び殺菌性を得るために利

8

用される。例えば、消臭機能を得るために障子紙、壁紙、襖紙、タペストリー、カレンダー用紙、造花用紙、間仕切り用屏風用紙、建材関係用紙、衛生材料用紙、化粧用ワイピング用紙等に用いられる。建材の窓辺用内装材として、ブリーツスクリーン、ロールスクリーン、シャッター、ブラインド等に用いられる。

【0039】また、消臭機能を得るために、冷蔵庫、室内、自動車のクーラーなどの温度調節機器用フィルターに用いられる。さらに、防汚機能を得るために、建材用紙、FRP用基材に用いられる。また、ペンキ等による落書き等を時間とともに消失させることも可能である。ラミネート加工、印刷、貼合せ等加工し、常時その表面をクリーンな状態に保つことが可能である。また、抗菌及び殺菌機能を得るために、衛生材料用シートや衛生性を求める建材、結露による霉の発生防止、院内感染防止用カルテ紙等に用いられる。

【0040】光触媒活性を有するシートをテープ状に切断したり、それに撚りをかけることにより、糸状、ロープ状にもでき、ハニカム状やコルゲート加工品に成型することもできる。エアフィルターなどにも利用される。さらに、織物や編み物のような立体的編織物としてフィルター等に利用される。シートをばい焼することにより、光触媒活性を有する無機微粒子のみのシート成型物として利用される。

【0041】上記のような実施形態により、次のような効果が発揮される。

(1) 所定の繊維スラリー原料に定着凝集剤としてカチオン系ポリマー又はアニオン系ポリマーを添加した後、光触媒活性を有する無機微粒子を添加し、さらに逆の極性を有するカチオン系ポリマー又はアニオン系ポリマーを添加する。このため、無機微粒子を繊維に85重量%以上定着させることができ、抄紙時に無機微粒子の脱落を抑制することができる。

(2) 従って、抄紙時においてトラブルの発生がなく、長時間安定してシートを生産することができる。

(3) 繊維スラリー原料に定着凝集剤としてカチオン系ポリマー又はアニオン系ポリマーを添加し、繊維に凝集剤を定着させる。そこへ、無機微粒子を添加してその無機微粒子を定着させる。さらに、前記とは逆の極性を有するアニオン系ポリマー又はカチオン系ポリマーを添加してスラリー中の電荷を中和し、繊維の繊維の分散性を向上させながら、繊維に無機微粒子を定着させる。

【0042】このため、得られるシートは繊維及び無機微粒子の分散性が良く、シートの地合が良いものとなる。

(4) また、バインダーとして繊維状ポリビニルアルコール系バインダー又は熱溶解繊維のバインダーを用いることから、得られるシートの強度を高めることができ、シートの強度保持率を50%に保持することが可能である。

(5) シート中には、光触媒活性を有する無機微粒子の小さな凝集部分や大きな凝集部分が存在し、シートの光触媒活性を良好に維持できる。すなわち、このシートは、紫外線強度 $0.001\text{ mW/cm}^2$ 以上の紫外線の照射下において、優れた光触媒活性を発揮することができる。

(6) 従って、このシートを消臭、吸着、防汚、抗菌及び殺菌等の用途に利用することができる。

(7) 木材パルプ又は非木材パルプに有機繊維又は無機繊維を併用することにより、双方の繊維が相乗的に作用してシートの経時劣化を抑制することができる。

(8) シート中の繊維と無機微粒子は良好に分散していることから、シートの切断が容易で、印刷等の後工程に悪影響を及ぼすことを防止できる。

#### 【0043】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、この発明を具体的に説明する。なお、各実施例及び比較例においては、酸化チタン〔石原産業(株)製の商品名タイペークSTシリーズ、STS-02〕は、結晶形態がアナターゼ型、平均粒子径 $7\text{ nm}$ 、比表面積 $320\text{ m}^2/\text{g}$ 、酸化チタンの塩酸溶液に分散した分散タイプ(pH1.5かつ濃度30重量%)である。また、同銘柄の商品名ST-01は、結晶形態アナターゼ型、平均粒子径 $7\text{ nm}$ 、比表面積 $320\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度95%の酸化チタン粉末である。木材パルプは、針葉樹晒しパルプ(クロフトンCK-HF, CSFは $730\text{ ml}$ )である。

(実施例1) 木材パルプは、針葉樹晒しパルプを61重量%となるように計量し、パルパーにて十分離解した後、ビーターに移送した。そして、熱溶融繊維のバインダー〔(株)クラレ社製の商品名ソフィットN-720、2デニール、繊維長さ $5\text{ mm}$ 〕14重量%と繊維状ポリビニルアルコール系バインダー〔(株)クラレ社製の商品名VPB105-1×4、単繊維太さが1デニール、その長さは $4\text{ mm}$ 〕3重量%添加し、更にレーヨン〔ダイワボウレーヨン(株)製の商品名SB1.5デニール繊維長さ $5\text{ mm}$ 〕17重量%となるように添加し、十分離解混合した。

【0044】このスラリーに、カチオン系のポリアミドエビクロルヒドリン系の凝集剤〔日本PMC(株)製、商品名WS-201〕を酸化チタンに対し3.0重量%添加して十分繊維に定着させた。次いで、かかる繊維スラリー中に酸化チタンゾルを徐々に添加し、大小の粒状凝集物を得た。これに、アニオン系ポリアクリル酸系凝集剤(明成化学社製の商品名ファイレックスM)を酸化チタンに対し3.0重量%添加した。そのスラリーのpHが4.5であったので、水酸化ナトリウムを加えてpHが7.0となるまで中和した。

【0045】これを短網にて抄造し、ヤンキードライヤーにて乾燥した。得られた紙中の二酸化チタンの含有量を、ばい焼法により灰分重量から算出したところ、95

%定着していることが判った。このシートは、木材パルプは61重量%、レーヨン17重量%、熱溶融繊維のバインダー14重量%、繊維状ポリビニルアルコール系バインダー3重量%及び光触媒活性を有する無機微粒子である二酸化チタン5重量%で構成されるものであった。また、シートの単位面積当たりの無機微粒子の重量、すなわち米坪量は $60\text{ g/m}^2$ であった。

(実施例2) 酸化チタンの種類をST-01とした以外は、繊維配合、添加剤の種類及び添加順序を実施例1と全く同一の条件で、米坪量 $60\text{ g/m}^2$ の光触媒活性を有する無機微粒子含有シートを製造した。また、水分散液のpHは6.8であったので、pH調整は行わなかった。シート中の酸化チタンの定着率は、実施例1と同様に測定し、96%と高い歩留りであった。

(実施例3) 主体繊維にビニロン繊維〔(株)クラレ社製の商品名VPB203×6、繊維デニールが2デニール、繊維長さ $6\text{ mm}$ 〕70重量%、バインダー繊維にビニロン繊維〔(株)クラレ社製の商品名VPB105-1×4、繊維デニールが1デニール、繊維長さ $4\text{ mm}$ 〕30重量%とした。そして、ビニロン繊維とバインダー繊維を十分離解混合し、更にこのスラリーにカチオン系の凝集剤〔日本PMC(株)製、商品名WS-201〕を1.5重量%添加して十分繊維に定着した後、かかる繊維スラリー中に酸化チタンゾルを徐々に添加した。酸化チタンはSTS-02を用い、紙原料に対し10重量%の配合とした。

【0046】これに、さらにアニオン系凝集剤(明成化学社製の商品名ファイレックスM)を酸化チタンに対し5.0重量%添加した。そのスラリーのpHが4.5であったので、水酸化ナトリウムを加えて完全に中和した。これを、角型TAPPI標準手抄マシンにて抄造し、得られたシートをロータリー型ドライヤーにて乾燥した。その結果、ビニロン繊維と二酸化チタンのみで構成される米坪量 $110\text{ g/m}^2$ のビニロンシートを得た。

(実施例4) 主体繊維にポリエステル繊維〔(株)クラレ社製の商品名EP203×5、繊維デニールが2デニール、繊維長さ $5\text{ mm}$ 〕70重量%、バインダー繊維に芯成分がポリエステルで、鞘成分が変成ポリエステルの芯鞘構造のポリエステル繊維〔(株)クラレ社製商品名ソフィットN722、繊維デニールが2デニール、繊維長さ $5\text{ mm}$ 、熱溶融温度 $110^\circ\text{C}$ タイプ〕30重量%とした。無機微粒子として酸化チタンSTS-02を紙料に対し10重量%の配合とした。その他は実施例3と全く同一の方法により、ポリエステル繊維と酸化チタンのみで構成される米坪量 $110\text{ g/m}^2$ のポリエステルシートを得た。

(実施例5) 活性炭素繊維〔(株)クラレケミカル社製FR-15〕70重量%、バインダー繊維として芯鞘構造のポリエステル繊維〔(株)クラレ社製ソフィットN

## 11

720、繊維デニールが2デニール、繊維長さ5mm、熱熔融温度110℃タイプ)30重量%とした。無機微粒子としての酸化チタン(STS-02)は、紙原料に対し10重量%の配合とした。その他は実施例3と同一の条件下でシートの製造を行った。その結果、活性炭素繊維とポリエステル繊維のバインダーと酸化チタンのみで構成される米坪量110g/m<sup>2</sup>の活性炭素繊維シートを得た。

(実施例6) ガラス繊維(Manville社製、Micro-FiberTM206)70重量%と、ガラス繊維用バインダー繊維としてSPG106-11×3〔(株)クラレ社製SPG106-11×3、繊維デニールが1デニール、繊維長さ3mm)30重量%とした。無機微粒子としての酸化チタン(STS-02)は、紙料に対し10%の配合とした。その他は実施例3と同一の条件下にシートを製造した。その結果、ガラス繊維と二酸化チタンのみで構成される米坪量110g/m<sup>2</sup>のガラス繊維シートを得た。

【0047】実施例1〜6で得られたシートの物性を表1に示した。実施例1〜6のシートをA-4サイズに切り、晴天の朝9時から17時まで10日及び20日間日光に暴露し、シートの強度を測定した。

【0048】比較例として、針葉樹晒しパルプ(クロフトンCK-HF、CSFは730ml)をのみを用い、同一の繊維配合及び添加剤を用い、その添加順序も同一とした。

(比較例1) 光触媒活性を有する無機微粒子の混入されていないことのみ異なり、その他は実施例1と同一条件にてシートを作製した。

(比較例2〜4) 添加した無機微粒子の種類が異なり、その他は実施例1と同一条件にてシートを作製した。その結果、比較例2では二酸化チタン(石原産業社製の商品名タイベークR-680、結晶形態ルチル、平均粒子径0.24μm)、比較例3では微粒子活性炭〔(株)二村化学工業社製の商品名太閤K〕、比較例4ではゼオライト(水澤化学社製の商品名シルトンB)無機微粒子の含有率10重量%であり、米坪量60g/m<sup>2</sup>の無機微粒子含有シートを得た。

(比較例5) 光触媒活性を有する無機微粒子としてSTS-02を用い、微粒子の予備凝集を行う方法を実施した。すなわち、STS-02を16.67kg(酸化チタン純量5kg)計量し、それに水を添加して100kgとした。酸化チタン水溶液中の酸化チタンの濃度は5.7重量%とした。これに、水10kgに対して硫酸アルミニウムを1.5kg溶解したものを、攪拌しながら添加し、凝集物を作った。この液は、pHが2.6と

## 12

低かったため、水12kgに水酸化ナトリウム0.75kgを溶解したものを添加し、中和した。その結果、pHが6.9となった。

【0049】さらに、アニオン系凝集剤(明成化学社製の商品名ファイレックスM)1.5kgを水5kgに希釈して加え、凝集性を観察した。さらに凝集性を向上させるため、かかるアニオン系凝集剤ファイレックスM1.5kgを水5kgに希釈して加えた。予備凝集した酸化チタンを水洗するため、水1700kgを加え、ウォッシャーにて5分間水洗した。そして、余剰の水をデカンテーション法にて汲み出し、沈殿物を予備凝集物とした酸化チタンを得た。

【0050】一方、木材パルプとしてのクロフトンCK-1を44kgパルバーにて完全に離解した。かかる繊維スラリーに、繊維状ポリビニルアルコールバインダー〔(株)クラレ社製VPB105-1X4〕を1kg加えた。さらに、カチオン系の凝集剤としてポリアクリルアミド系のポリストロン678(荒川化学社製)をパルプに対して1重量%添加し、その後、ポリアミドエピクロヒドリン系の凝集剤WS525(日本PMC社製)をパルプに対して1重量%添加した。

【0051】この繊維スラリーに、先の予備凝集した二酸化チタンを定着した。これを短網にて抄造し、ヤンキードライヤーにて乾燥し、シートを得た。その結果、シート中の各成分の含有率は、木材パルプが88重量%、繊維状ポリビニルアルコールバインダーが2重量%、そして光触媒活性を有する無機微粒子である酸化チタンが10重量%であった。また、米坪量は50g/m<sup>2</sup>であった。

【0052】この結果、予備凝集物を得るのに時間がかかり、繊維と予備凝集物の絡み合いにて繊維の凝集物が発生し、短網の目詰りが経時的に酷くなり、長時間運転ができなかった。また、予備凝集物の繊維への定着が悪く、水中へ光触媒活性を有する無機微粒子が流出し、ばい焼法による歩留りが82%と悪く、さらに紙上の光触媒活性を有する無機微粒子が粉体として飛散するため、取扱いが容易ではなかった。

【0053】実施例1〜6と比較例1〜5によって得られた光触媒活性を有する無機微粒子含有シートの物性と実施例1〜6の暴露後の物性を表1に示した。なお、米坪量(g/m<sup>2</sup>)はJIS-P-8124、厚さ(mm)はJIS-P-8118、引っ張り強度、伸度はJIS-P-8113で評価した。

【0054】

【表1】



	初期物性							暴露後物性	
	米坪量 g/m <sup>2</sup>	厚さ mm	密度 g/cm <sup>3</sup>	引張強度 kg/15mm幅		引張伸度 %		10日 暴露後 の強度 保持率 (%)	20日 暴露後 の強度 保持率 (%)
				平均	3σ	平均	3σ		
実施例1	64.5	0.195	0.331	3.54	2.18	2.1	2.2	71 (平均)	53 (平均)
実施例2	64.6	0.183	0.353	3.01	1.81	2.1	2.2	68 (平均)	62 (平均)
実施例3	103.2	0.490	0.211	0.35	—	2.5	—	95	95
実施例4	119.6	0.450	0.266	0.27	—	4.4	—	93	90
実施例5	113.5	0.461	0.246	0.67	—	3.6	—	93	92
実施例6	104.4	0.431	0.242	0.67	—	0.6	—	63	60
比較例1	63.8	0.176	0.382	3.92	2.41	2.4	2.7	—	—
比較例2	61.0	0.190	0.320	3.11	—	2.3	—	—	—
比較例3	60.8	0.198	0.310	2.88	—	2.1	—	—	—
比較例4	61.0	0.180	0.340	3.30	—	2.2	—	—	—
比較例5	49.0	0.078	0.628	1.41	0.79	1.0	1.1	65	48

【0055】表1に示したように、実施例1～5においては、10日間日光に暴露した後のシートの強度が68%以上保持されており、比較例5の65%に比べてシートの強度保持率が優れている。また、実施例6では、20日間日光に暴露した後のシートの強度が60%保持されており、比較例5の48%に比べてシートの強度保持率が優れている。

(実施例7) 評価として実施例1で得た光触媒活性を有する無機微粒子含有シートを用い、煙草の煙でのヤニの吸着及び脱色のテストを実施した。実験方法は、縦及び横それぞれ32cm角の大きさのシート(実施例1)及び比較対照として光触媒活性を有する無機微粒子のみ除き、それ以外は実施例1と同一の木材パルプ紙(比較例1)を作製した。

【0056】利用テストは工場食堂で行い、その大きさ\*

\*は幅7.5m、奥行き8.0m、高さ3.0mの部屋で、その使用頻度は15人が毎日1時間喫煙する条件下に暴露した。実施例1と比較例1のシートは、光の当たらない壁の面と東向きに窓があり、その壁面と窓内面に張り付けた。目視観察及びシート物性と色差について経時的測定を行った。次に、この条件で暴露途中の実施例1と比較例1のシートを全く喫煙のない部屋に移し、壁面と窓内面に張り付け、色差の経時的測定を行った。その結果を表2～4に示した。

【0057】なお、色差の測定は、JIS Z 8729及び8722に従った。測定機器はミノルタ(株)製の色彩色差計CR-31にてΔ(L\*, a\*, b\*)を測定した。

【0058】

【表2】

暴露 日数	実施例 1					
日	壁面			窓内面		
	色差 $\Delta E$	引張 強度 kg/ 15mm	強度 保持 率 %	色差 $\Delta E$	引張 強度 kg/ 15mm	強度 保持 率 %
0	$L^*=96.56$ $a^*=0.35$ $b^*=14.01$	2.27	100	$L^*=96.56$ $a^*=0.35$ $b^*=14.01$	2.27	100
33	—	1.68	74	—	1.43	63
56	13.41	—	—	2.13	—	—
61	—	1.52	67	—	1.32	58
66	16.06	—	—	2.75	—	—
76	17.3	—	—	4.04	—	—
85	—	1.48	65	—	1.27	56
92	19.45	—	—	4.52	—	—
136	18.83	1.44	63	5.05	1.18	52

【0059】

\*20\*【表3】

暴露 日数	比較例 1					
日	壁面			窓内面		
	色差 $\Delta E$	引張 強度 kg/ 15mm	強度 保持 率 %	色差 $\Delta E$	引張 強度 kg/ 15mm	強度 保持 率 %
0	$L^*=96.76$ $a^*=0.40$ $b^*=14.43$	3.22	100	$L^*=96.76$ $a^*=0.40$ $b^*=14.43$	3.22	100
33	—	2.86	89	—	2.51	78
56	3.78	—	—	1.27	—	—
61	—	2.64	82	—	2.31	72
66	3.78	—	—	2.41	—	—
76	5.74	—	—	5.70	—	—
85	—	2.51	78	—	2.19	68
92	7.02	—	—	8.77	—	—
136	8.84	2.48	77	7.93	2.13	66

【0060】

※40※【表4】

暴露日数 (日)	比較例 1 を 48 日喫煙 暴露したシート		実施例 1 を 48 日喫煙 暴露したシート	
	壁面	窓内面	壁面	窓内面
	色差 $\Delta E$	色差 $\Delta E$	色差 $\Delta E$	色差 $\Delta E$
8	0.88	1.16	2.72	1.22
19	0.74	2.06	1.51	1.19
28	3.56	3.91	0.93	1.37
44	3.56	3.90	0.46	1.16
90	3.53	3.61	0.56	0.91

【0061】表2に示したように、実施例1において ★差が暴露日数とともに増大している。このことは、シー  
は、窓内面での色差の変化は少ないものの、壁面では色★50 トがたばこのやにをよく吸着することを示すとともに、

17

窓に近い壁面では、たばこのやにを吸着したシートが、紫外線の光触媒効果により、やにによる汚染を除去していることを表している。従って、このシートにより、たばこのやにによる汚染を防止できる。

【0062】これに対し、表3に示すように、壁面及び窓内面のいずれも色差の変化は少なく、シートへのたばこのやにの吸着が少ないことを示している。また、実施例1のシートは、煙草のやにの吸着が多く、黄変が著しいことから、明らかにやにの吸着が起こっている。比較例1は煙草のやにの吸着がなく、黄変しにくかった。

【0063】表4に示したように、喫煙のない部屋に移した条件下では、比較例1のシートは経時的に初期は白化するように見えたが、逆に黄変してきた。一方、実施例1のシートは著しく黄変していたが、30～40日後には当初とほぼ同じ色差にまで白化していた。すなわち、防汚性を示した。

(実施例8) 消臭評価として、実施例1と比較例1～4で得られたシートを用いてアセトアルデヒドガスの分解テストを行った。このときのアセトアルデヒドガスの初期濃度は1000ppmであり、ガス濃度の変化は島津製作所(株)製GC-14B型のガスクロマトグラフ分析機を用いて測定した。サンプルのシートは5cm角の大きさ1枚を容積560cm<sup>3</sup>の容器に入れ、サンプル\*

18

\*投入後30分経過後から紫外線強度3.0mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。

【0064】このときの変化を図1に示した。その結果、比較例1の無添加の対照品、比較例3の活性炭、比較例4のゼオライトのガス吸着はほとんどなく、10%程度であった。実施例1は30分で20%のアセトアルデヒドガスの初期吸着が起こり、その後、紫外線照射では30分間でその濃度が10分の1迄低下し、優れた消臭効果があることが判った。

10 (実施例9) 防汚性を評価するために、光触媒機能を有する無機微粒子として酸化チタン(STS-02)を用い、染色したバルブの褪色試験を行った。試験方法は以下に示す直接染料濃度で、浴比1:40にて、常温の水に30分間浸漬した後、絞って水洗し、風乾することにより染色バルブを得た。かかる染色した着色バルブと、これに二酸化チタン10重量%となるように実施例1に示した手順で内添し、TAPPI標準法にて抄紙した。

【0065】その結果、米坪量50g/m<sup>2</sup>の光触媒機能を有する無機微粒子内添紙を得た。用いたテストシートの条件を表5に示した。

【0066】

【表5】

サンプル NO.	米坪量 g/m <sup>2</sup>	色	染料名	染液濃度 (%)
1	50	レッド	Kayarus Supra Red BWS	0.1
2	50	イエロー	Kayarus Supra Yellow RL	0.1
3	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	0.1
4	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	1.0
5	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	0.01
6	50	レッド	Kayarus Supra Red BWS	0.1
7	50	イエロー	Kayarus Supra Yellow RL	0.1
8	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	0.1
9	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	1.0
10	50	ブルー	Kayarus Supra Blue BWL143	0.01

【0067】表5に示したように、シートは、対照としてのテストNO. 1～5は着色バルブのみ、テストNO. 6～10は着色バルブとこれに二酸化チタン10重量%を含有するシートである。これらのサンプルに高温耐候試験機(小沢製作所製FAL-5AHロングランタイプ)を用い、1～10時間のカーボンアークランプ照※

※射を行い、耐候堅牢度試験をJIS L 0842に従って実施した。その結果を、表6に変褪色用グレースケールでの結果、表7に色差Δ(L\*, a\*, b\*)の結果として示した。

【0068】

【表6】

サンプル NO.	照射時間(時間)			
	1	2	5	10
1	4-5級	4-5級	4-5級	4-5級
2	4-5級	4-5級	4-5級	4-5級
3	4-5級	4-5級	4-5級	4-5級
4	4-5級	4-5級	4-5級	4-5級
5	4-5級	4-5級	4-5級	4-5級
6	3級	3級	2-3級	2級
7	3-4級	3-4級	2-3級	2-3級
8	3-4級	3級	2-3級	2級
9	4-5級	4級	3級	3級
10	4級	4級	4級	4級

【0069】

★ ★【表7】

19

20

サンプル NO.	照射時間(時間)			
	1	2	5	10
1	0.5	1.2	1.1	1.5
2	2.0	2.2	2.0	2.2
3	0.7	0.4	1.1	0.9
4	0.4	0.4	0.7	0.7
5	0.4	0.5	0.6	0.7
6	4.2	5.0	5.6	6.9
7	5.6	4.9	6.2	6.1
8	3.3	3.8	5.6	6.4
9	0.6	0.9	2.5	3.3
10	1.0	1.5	1.5	1.5

【0070】これらの結果から対照として着色パルプのみでも10時間では変褪色を示すが、着色パルプとこれに二酸化チタン10重量%を内添したものは光触媒作用が加わり、どの色の染料でも変褪色が認められる。すなわち、防汚性を示すことが判った。

【0071】前記実施形態より把握される技術的思想について以下に記載する。

(1) 抄紙する前のスラリーのpHを中性領域に調整する請求項2又は3に記載の光触媒を含有するシートの製造方法。

【0072】この方法によれば、スラリー中の繊維の分散状態を良好に維持することができ、無機微粒子を繊維に確実に定着させることができる。

(2) 光触媒活性を有する無機微粒子の添加量は、繊維スラリー中5～30重量%である請求項2又は3に記載の光触媒を含有するシートの製造方法。

【0073】この方法によれば、得られるシートは十分な光触媒活性を発揮できるとともに、シートの強度や強靱性を保持できる。

(3) 繊維状ポリビニルアルコール系バインダーの添加量は、1～10重量%である請求項2又は3に記載の光触媒を含有するシートの製造方法。

【0074】この方法によれば、バインダーとしての機\*

\*能を保持しつつ、無機微粒子の光触媒活性を発揮させることができる。

【0075】

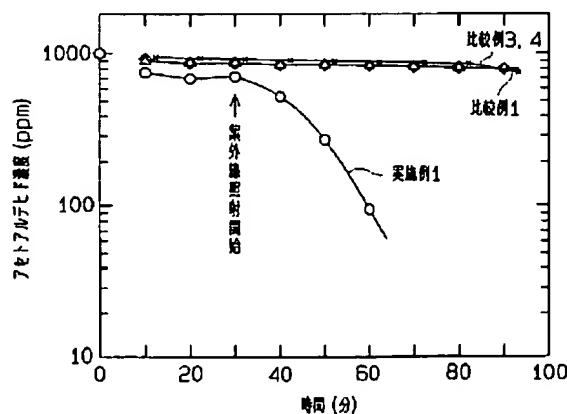
【発明の効果】以上詳述したように、この発明によれば、次のような効果が発揮される。請求項1に記載の発明の光触媒を含有するシートによれば、光触媒活性を有する無機微粒子を十分に定着させることができ、その無機微粒子に基づいて優れた光触媒活性を発揮することができる。また、そのシートは、地合が良く、所定の強度を有するとともに、経時的な劣化が少なく、切断や印刷等の後工程に悪影響を及ぼすのを防止することができる。請求項2に記載の発明の光触媒を含有するシートの製造方法によれば、生産時のトラブルの発生を防止でき、光触媒を含有するシートを安定に生産することができる。そして、請求項1に記載の性能を有するシートを得ることができる。

【0076】請求項3に記載の発明の光触媒を含有するシートの製造方法によれば、繊維の分散性を良好に維持できるとともに、光触媒活性を有する無機微粒子を繊維に確実に定着させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 経過時間とアセトアルデヒドの濃度との関係を示すグラフ。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岡崎 正樹  
岐阜県武儀郡武芸川町八幡983番地 モル  
ザ 株式会社内  
(72)発明者 三浦 淳司  
岐阜県武儀郡武芸川町八幡983番地 モル  
ザ 株式会社内

(72)発明者 徳山 容子  
岐阜県武儀郡武芸川町八幡983番地 モル  
ザ 株式会社内  
(72)発明者 後藤 隆之  
岐阜県武儀郡武芸川町八幡983番地 モル  
ザ 株式会社内